

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

BEST AVAILABLE COPY**(54) HEARING AID**

(11) 4-95500 (A) (43) 27.3.1992 (19) JP

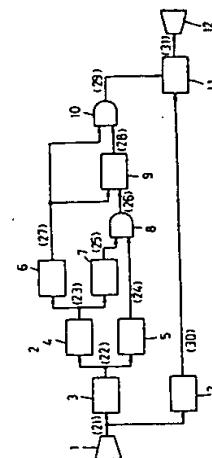
(21) Appl. No. 2-213305 (22) 10.8.1990

(71) NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT> (72) HIROSHI HOSAKA(3)

(51) Int. Cl⁵. H04R25/04

PURPOSE: To suppress the most offensive sound to a hearing-aid user and to relieve the pain to the user by discriminating between the contact noise of a hard material and a conversation voice by utilizing the difference between their rising waveforms and suppressing only the contact noise.

CONSTITUTION: A peak detecting circuit 5 generates a pulse the moment an envelope signal 22 has a peak value. The output of a binarizing circuit 4 is inputted to a delay circuit 6 and a timer circuit 7. The circuit 6 delays the input signal 23 by a constant time and outputs the delayed signal. The timer circuit 7 detects the rising time the signal 23 of a circuit 4 and generates a constant-level signal. The output 25 of the circuit 7 and the output 24 of the circuit 5 are inputted to an AND circuit 8 and ANDed. The output 28 of a signal selecting circuit 9 and the output 27 of the circuit 6 are inputted to an AND circuit 10. The output 29 of the circuit 10 is used to control a switch 11 which connects a delay circuit 2 and an earphone 12 and the circuit is opened when the output of the circuit 10 is not zero and closed when zero. The output of the delay circuit 2 is also delayed, so the switch 11 is opened to erase only the contact noise from the input to the earphone 12.



1: microphone, 3: envelope detecting circuit

(54) HEATING ELEMENT COMPOSITION

(11) 4-96201 (A) (43) 27.3.1992 (19) JP

(21) Appl. No. 2-207188 (22) 5.8.1990

(71) YAMAMURA GLASS CO LTD (72) YOSHINORI TANIGAMI(1)

(51) Int. Cl⁵. H01C7/00, H01C7/02, H05B3/14

PURPOSE: To obtain a heating element composition having a low resistance value and a low CR by adding a particular metal oxide or metal powder to a mixture of a conductive substance and glass flit.

CONSTITUTION: One or two or more of the metal oxide or metal powder of elements among titanium, nickel, manganese, iron, cobalt, copper, zinc, cadmium, tin, indium, antimony and bismuth are mixed in the 1 to 20 weight part to a mixture of a conductive substance and glass flit in the 100 weight part. As the glass flit, a crystallized glass flit or amorphous glass flit may be used. The conductive substance is selected from the one or two or more elements among molybdenum silicide, titanium silicide, tungsten silicide, manganese silicide, nickel silicide, tantalum silicide, molybdenum boride, silicon carbide, molybdenum carbide. In the case of selecting molybdenum silicide as a conductive substance, a mixing ratio of the molybdenum silicide and glass flit is set to the 30:70 to 75:5 weight ratio. A heating element may be sandwiched between the green sheets and then sintered or is pressed to form a mold and fired under the condition thereof, in addition to that it is manufactured by printing onto a substrate as a paste.

(54) CONDUCTIVE COMPOSITE AND MANUFACTURE THEREOF

(11) 4-96202 (A) (43) 27.3.1992 (19) JP

(21) Appl. No. 2-207059 (22) 6.8.1990

(71) UNITIKA LTD (72) KEIICHI ASAMI(2)

(51) Int. Cl⁵. H01C7/02, H01B1/20//C08K3/04, C08L23/02

PURPOSE: To easily obtain a conductive composite having stable PTC by heating and compressing a mixture of a superpolymer polyolefin and a fine granular glassy carbon.

CONSTITUTION: Contents of fine granular glassy carbon is usually set to 0.5 to 90 weight%. It is then compressed to mold at the temperature ranging from the melting point of polyolefin to the melting point plus 30°C. A pressure is set to 100 to 1500 kg/cm². A mixture is obtained by dry blend of fine powder of super polymer polyethylene of 50 weight% and glassy carbon of 50 weight%. This mixture is applied to a metal die and it is then pressed for 10 seconds under the die temperature of 145°C and pressure of 150 kg/cm². Thereafter, it is cooled under the pressurized condition. Thereby a conductive composite having volume resistance of $1.4 \times 10^{-1} \Omega \text{cm}$ under the room temperature is obtained. The characteristic values of this conductive composite are shown in Table 1.

2	3 (°C)	(Ω · cm)		R ₁₀₀ (Ω)	130°C 48hr (Ω)
		R ₁₀	R ₁₀₀		
1	14 × 10 ⁻¹	1.7 × 10 ³	1.4 × 10 ⁴	1.0 × 10 ⁶	2.5 × 10 ¹
2	1.3 × 10 ⁰	5.5 × 10 ⁴	1.7 × 10 ⁵	1.6 × 10 ⁶	1.9 × 10 ¹
3	5.1 × 10 ⁻¹	8.9 × 10 ³	1.3 × 10 ⁴	1.1 × 10 ⁶	5.8 × 10 ¹
4	2.4 × 10 ⁰	3.0 × 10 ¹	8 × 10 ²	1.3 × 10 ⁶	3.5 × 10 ¹

1: composite material, 2: volume resistance, 3: room temperature, 4: embodiment, 5: comparison example 1, 6: volume resistance after processing for 48hr at 130°C (room temperature)

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平4-96201

⑬ Int.Cl.⁵H 01 C 7/00
7/02
H 05 B 3/14

識別記号

府内整理番号

P 9058-5E
6835-5E
B 8715-3K

⑭ 公開 平成4年(1992)3月27日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全9頁)

⑮ 発明の名称 発熱体組成物

⑯ 特願 平2-207188

⑯ 出願 平2(1990)8月5日

⑰ 発明者 谷上 嘉規 兵庫県西宮市上田中町18-35-808

⑰ 発明者 橋間 英和 兵庫県神戸市東灘区住吉宮町5-5-10

⑰ 出願人 山村硝子株式会社 兵庫県西宮市浜松原町2番21号

⑰ 代理人 弁理士 今村 元

明細書

1. 発明の名称

発熱体組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ケイ化モリブデンからなる導電物質とガラスフリットとの混合物に、チタン、ニッケル、マンガン、鉄、コバルト、銅、亜鉛、銀、カドミウム、スズ、インジウム、アンチモン、ビスマスのいずれかの金属酸化物及び／又は金属粉の少くとも1種又は2種以上を添加することを特徴とする発熱体組成物。

(2) 前記ガラスフリットが結晶化ガラスフリットである特許請求の範囲(1)に記載の発熱体組成物。

(3) 前記結晶化ガラスフリットが以下の組成を有することを特徴とする特許請求の範囲(1)又は(2)に記載の発熱体組成物。

$M^{\frac{1}{2}}O$: 5～50重量%

B_2O_3 : 20～80重量%

$M_2^{\frac{1}{2}}O_3$: 0～10重量%

$M_2^{\frac{1}{2}}O$: 0～5重量%

SiO_2 : 0～40重量%

Al_2O_3 : 0～40重量%

Bi_2O_3 : 0～10重量%

核形成剤 : 0～20重量%

(但し、 $M^{\frac{1}{2}}$ は、一種以上のアルカリ金属)

(但し、 $M^{\frac{1}{2}}$ は、一種以上のアルカリ土類金属)

(但し、 $M^{\frac{1}{2}}$ は、スカンジウム、イットリウム及び／又はランタニド)

(但し、核形成剤は、 TiO_2 、 ZrO_2 、 P_2O_5 、 SnO_2 、 ZnO 、 MoO_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 As_2O_3 の少なくとも1種又は2種以上)

(4) ケイ化モリブデンとガラスフリットとを30:70～95:5重量比で含有することを特徴

特開平4-96201(2)

とする特許請求の範囲(1)乃至(3)のいずれかに記載の発熱体組成物。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

本発明は、家庭又は産業界で使用可能な、電気抵抗熱を利用した発熱体組成物に関する。

(ロ) 従来の技術

この種従来技術としては、特開昭57-128003号において、タンクステンとモリブデンを所定比率で含有する発熱抵抗パターン形成用メタライズ組成物が開示されているが、この場合の抵抗温度係数(以下TCRという)は約3000 ppm/°Cと大きい。

又、特開昭53-50498号においては、ケイ化モリブデン系抵抗組成物の製法が開示されているが、この場合のTCRは比較的低いが、面積抵抗値は19.8Ωと高い。

(ハ) 発明が解決しようとする問題点

いか又はTCRは低くても抵抗値は高いというものが多く、両方を満足するものはなかった。本発明では、両者を満足する発熱体組成物を提供する。

(ニ) 問題点を解決するための手段

本発明は、ケイ化モリブデンからなる導電物質とガラスフリットとの混合物に、チタン、ニッケル、マンガン、鉄、コバルト、銅、亜鉛、銀、カドミウム、スズ、インジウム、アンチモン、ビスマスのいずれかの金属酸化物及び/又は金属粉の少くとも1種又は2種以上を添加することを特徴とする発熱体組成物に関するものである。

上記金属酸化物及び/又はそれらの金属粉は単独でも、又それらの2種以上の組合せであってもよい。

この金属酸化物及び/又は金属粉の添加割合は、導電物質とガラスフリットの混合物100重量部に対して、1乃至20重量部であることが特に好ましい。即ち、金属酸化物及び/又は金属粉の添

一般に導電粉末とガラスフリットとを混合し、これにバインダーを混ぜてペーストとして、スクリーン印刷法で、所定パターンに印刷し、乾燥、焼成して形成する発熱体、いわゆるグレーズ発熱体を構成するセラミックヒーターにおいては、その機能を十分に発揮するための重要な要素として、低い抵抗値と低いTCRが要求される。

なぜなら、抵抗値が低くなれば、その発熱体の厚みを薄くできることによって、ヒーターの均一な発熱のために必要な任意のパターンに形成できる。又、低いTCRが得られればスイッチを入れた直後の初期電流値と、ヒーター使用中の高溫時の定常電流値との差が小さくなる。即ち、ヒーターに通電直後に流れる電流値が小さく、一般家庭で使用されるヒーターに使用可能であるが、逆にTCRが大きい場合には通電直後の電流値が大きくなり、周辺設備も大きくなる。

従来の発熱体では抵抗値は低くてもTCRが高

加割合が1重量部未満の場合、添加による顕著な効果がみられず、添加割合が20重量部を越えると、発熱体の膨脹係数が大きくなつて、基板の膨脹係数との差が大きくなるため、反りが生じる。

ガラスフリットとしては、通常の非晶質ガラスフリットの他に結晶化ガラスフリットでもよい。この結晶化ガラスの組成及びこれと導電物質との混合比率は、本願出願人の昭和63年12月31日付特許出願(特願昭63-335550号)及び平成1年12月5日付特許出願(特願平1-317205号)に開示されているように、以下の組成・混合比率であることが好ましい。

即ち、結晶化ガラスフリットは、以下の組成を有することが好ましい。

MgO : 5~50重量%

好ましくは、25~45重量%

B₂O₃ : 20~80重量%

好ましくは、20~60重量%

$M_2^x O_3$: 0~10重量%
 好ましくは、1~5重量%
 $M_2^x O$: 0~5重量%
 好ましくは、0~5重量%
 SiO_2 : 0~40重量%
 好ましくは、2~10重量%
 $Al_2 O_3$: 0~40重量%
 好ましくは、2~10重量%
 $Bi_2 O_3$: 0~10重量%
 好ましくは、5~10重量%
 核形成剤 : 0~20重量%
 好ましくは、0~20重量%
 (但し、 M^x は、一種以上のアルカリ金属)
 (但し、 M^x は、一種以上のアルカリ土類金属)
 (但し、 M^x は、スカンジウム、イットリウム
 及び/又はランタニド)
 (但し、核形成剤は、 TiO_2 、 ZrO_2 、

重量比で MgO : 2.9%、 CaO : 1.6%、
 BaO : 22.3%、 $B_2 O_3$: 40.7%、 SiO_2 : 3.9%、 $Al_2 O_3$: 6.7%、 TiO_2 : 16.9%、 $La_2 O_3$: 5.0%の組成
 になるように、それぞれ炭酸塩、水酸化物等の原料を選択し、調合し、1350°Cで90分間溶融
 後、ロールで急冷し、ガラスフレークを作った。
 得られたガラスフレークをボールミルで6時間粉
 碎し、平均粒径2~3μmの結晶化ガラスフリットを得た。

このガラスフリットと、平均粒径3μのケイ化モリブデン、及び特定の金属酸化物及び/又は金属粉を表1の試料番号2乃至23に示した割合で十分混合した後、その混合物と有機高分子（例えばアクリル樹脂）をバインダーとするビヒクルを約80:20の比率（重量比）で十分混合し、ペーストとした。

このペーストを200メッシュスクリーンでア

特開平4-96201(3)

$P_2 O_5$ 、 SnO_2 、 ZnO 、 MoO_3 、 $Ta_2 O_5$ 、 $Nb_2 O_5$ 、 $As_2 O_3$ の少なくとも1種又は2種以上)

又、ケイ化モリブデンとガラスフリットの混合比率は、30:70~95:5重量比であること好ましい。

(ホ) 効果

本発明によれば、上記のような特定の金属酸化物又は金属粉を添加することにより、低抵抗値であって且つ低TCRの発熱体組成物が得られる。

その結果、

(1) 任意の形状の発熱パターンを形成可能となり、

(2) 発熱温度の均一化により耐熱衝撃性が向上し、

(3) 初期電流と定常電流の差を小さくし、ヒーター周辺装置の小型化が可能となる。

(ヘ) 実施例1

ルミナ基板上に厚み20μで印刷し、120°Cで15分間乾燥後、窒素雰囲気中で1000°Cで10分間焼成し、発熱体とした。

焼成後、発熱体の抵抗値を4端子法で測定し、TCRは25°Cと125°Cの抵抗値から算出した。その結果を表1（試料番号2乃至23）に示す。

尚、TCR (ppm/C) の算出式は、以下のとおりである。

$$\frac{1}{125-25} \times \frac{125°C \text{ の抵抗} - 25°C \text{ の抵抗}}{25°C \text{ の抵抗}} \times 10^{-6}$$

(比較例)

特定の金属酸化物又は金属粉を添加しない以外は実施例1と同様にして、発熱体を作成し、その抵抗値とTCRを測定し、その結果を表1の試料番号1に示す。

(ト) 実施例 2

重量比で、 $BaO = 32.0\%$ 、 $B_2O_3 = 47.0\%$ 、 $La_2O_3 = 5.0\%$ 、 $SiO_2 = 4.0\%$ 、 $Al_2O_3 = 7.0\%$ 、 $Bi_2O_3 = 5.0\%$ の組成になるように、それぞれ炭酸塩、水酸化物等の原料を選択し、調合し、 1300°C で90分間溶融後、ロールで急冷し、ガラスフレークを作った。得られたフレークをポールミルで6時間粉砕し、平均粒径2~3μの非晶質ガラスフリットを得た。

このガラスフリットと、平均粒径約3μのケイ化モリブデン、及び特定の金属酸化物及び/又は金属粉を表2の試料番号2乃至4に示した割合で十分混合した後、その混合物と有機高分子(例えばアクリル樹脂)をバインダーとするビヒクルを約80:20の比率(重量比)で十分混合し、ペーストとした。

このペーストを200メッシュスクリーンでア

ルミナ基板上に厚み約20μで印刷し、 120°C で15分間乾燥後、窒素雰囲気中で 1000°C で10分間焼成し、発熱体とした。焼成後、発熱体の抵抗値を4端子法で測定し、TCRは 25°C と 125°C の抵抗値から算出し、その結果を表2の試料番号2乃至4に示す。

(比較例)

特定の金属酸化物又は金属粉を添加しない以外は実施例2と同様にして、発熱体を作成し、その抵抗値とTCRを測定し、その結果を表2の試料番号1に示す。

(以下、余白)

表 1

試料番号	ケイ化モリブデン(重量部)	ガラスフリット(重量部)	添加物		25°Cの抵抗値(Ω/sq)	TCR(ppm/°C)	
			A(重量部)	B(重量部)			
1	70	30		—	2.5	1.500	
2	70	30	Bi_2O_3	2.6	1.5	1.200	
3	70	30	Bi_2O_3	5.0	1.7	980	
4	70	30	Bi_2O_3	10.0	1.8	700	
5	70	30	Bi_2O_3	10.0	MnO ₂ 0.3	2.4	550
6	70	30	Bi_2O_3	—	MnO ₂ 1.0	2.3	1.100
7	70	30	CuO	4.0	—	1.5	1.100
8	70	30	Cu ₂ O	4.0	—	1.3	1.000
9	70	30	Cu	4.0	—	0.9	1.300
10	70	30	Cu	4.0	Fe ₂ O ₃ 4.0	1.2	750
11	70	30	Cu	4.0	Bi_2O_3 4.0	0.8	1.350
12	70	30	Cu	4.0	MnO ₂ 4.0	1.1	650
13	70	30	Ag	4.0	Bi_2O_3 4.0	1.2	1.300
14	70	30	Ni	4.0	MnO ₂ 4.0	1.0	1.000
15	70	30	TiO ₂	4.0	—	2.3	960
16	70	30	Fe ₂ O ₃	4.0	—	2.2	470
17	70	30	Co	4.0	—	2.4	750
18	70	30	CoO	4.0	—	2.0	800
19	70	30	Zn	4.0	—	2.4	1.000
20	70	30	ZnO	4.0	—	2.4	900
21	70	30	CdO	4.0	—	2.1	800
22	70	30	SnO ₂	4.0	—	2.0	1.100
23	70	30	In ₂ O ₃	4.0	—	2.2	1.000

表 2

試料 番号	ケイ化 モリブデン (重量部)	ガラス フリット (重量部)	添加物		25°Cの 抵抗値 (Ω/sq)	TCR (ppm/°C)
			A (重量部)	B (重量部)		
1	70	30	—	—	5.0	600
2	70	30	Bi ₂ O ₃ 5.0	—	3.5	350
3	70	30	Cu 5.0	—	2.5	400
4	70	30	Cu 10.0	MnO ₂ 4	3.2	300

手続補正書

平成3年11月5日

特許庁長官 深沢 亘 殿

1. 事件の表示

平成2年特許願第207188号

2. 発明の名称

発熱体組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 山村硝子株式会社

4. 代理人

住所 大阪市西区西本町1丁目13番5号
津和田ビル403 (〒550)

☎ 06-535-5811 FAX 06-535-5812

5. 補正命令の日付

氏名 弁理士(8070) 今村 元

6. 補正の対象

明細書

7. 補正の内容

(1) 明細書中、第1頁乃至第12頁を、別紙の通り第1頁乃至第12頁の3に補正する。

明細書

1. 発明の名称

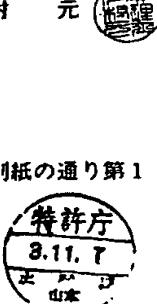
発熱体組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 導電物質とガラスフリットとの混合物に、チタン、ニッケル、マンガン、鉄、コバルト、銅、亜鉛、銀、カドミウム、スズ、インジウム、アンチモン、ビスマスのいずれかの金属酸化物及び／又は金属粉の少くとも1種又は2種以上を添加することを特徴とする発熱体組成物。

(2) 導電物質とガラスフリットとの混合物100重量部に対して、金属酸化物及び／又は金属粉1乃至20重量部を添加することを特徴とする特許請求の範囲(1)に記載の発熱体組成物。

(3) 導電物質がケイ化モリブデンで、ガラスフリットが結晶化ガラスフリットであることを特徴とする特許請求の範囲(1)又は(2)に記載の発熱体組成物。



(4) 導電物質がケイ化モリブデンで、ガラスフリットが非晶質ガラスフリットであることを特徴とする特許請求の範囲(1)又は(2)に記載の発熱体組成物。

(5) 結晶化ガラスフリットが以下の組成を有することを特徴とする特許請求の範囲(1)乃至(3)のいずれかに記載の発熱体組成物。

M^2O : 5~50重量%

B_2O_3 : 20~80重量%

$M_2^{III}O_3$: 0~10重量%

$M_2^{IV}O$: 0~5重量%

SiO_2 : 0~40重量%

Al_2O_3 : 0~40重量%

Bi_2O_3 : 0~10重量%

核形成剤 : 0~20重量%

(但し、 M^2 は、一種以上のアルカリ金属)

(但し、 M^{III} は、一種以上のアルカリ土類金属)

(但し、 M^{IV} は、スカンジウム、イットリウム

及び/又はランタニド)

(但し、核形成剤は、 TiO_2 、 ZrO_2 、 P_2O_5 、 SnO_2 、 ZnO 、 MoO_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 As_2O_3 の少なくとも1種又は2種以上)

(6) ケイ化モリブデンとガラスフリットとを30:70~95:5重量比で含有することを特徴とする特許請求の範囲(3)乃至(5)のいずれかに記載の発熱体組成物。

(7) 特許請求の範囲(1)乃至(6)のいずれかに記載の発熱体組成物を焼成して得られた発熱体。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

本発明は、家庭又は産業界で使用可能な、電気抵抗熱を利用して発熱体組成物に関する。

(ロ) 従来の技術

この種従来技術としては、特開昭57-128

003号において、タンクステンとモリブデンを所定比率で含有する発熱抵抗パターン形成用メタライズ組成物が開示されているが、この場合の抵抗温度係数(以下TCRという)は約3000 μ m/ $^{\circ}C$ と大きい。

又、特開昭53-50498号においては、ケイ化モリブデン系抵抗組成物の製法が開示されているが、この場合のTCRは比較的低いが、面積抵抗は19.8 Ω/sq と高い。

(ハ) 発明が解決しようとする問題点

一般に導電粉末とガラスフリットとを混合し、これにバインダーを混ぜてペーストとして、スクリーン印刷法で、所定パターンに印刷し、乾燥、焼成して形成する発熱体、いわゆるグレーズ発熱体を構成するセラミックヒーターにおいては、その機能を十分に發揮するための重要な要素として、低い抵抗値と低いTCRが要求される。

なぜなら、抵抗値が低くなれば、その発熱体の

厚みを薄くできることによって、ヒーターの均一な発熱のために必要な任意のパターンに形成できる。又、低いTCRが得られればスイッチを入れた直後の初期電流値と、ヒーター使用中の高温時の定常電流値との差が小さくなる。即ち、ヒーターに通電直後に流れる電流値が小さく、一般家庭で使用されるヒーターに使用可能であるが、逆にTCRが大きい場合には通電直後の電流値が大きくなり、周辺設備も大きくなる。

従来の発熱体では抵抗値は低くてもTCRが高いか又はTCRは低くても抵抗値は高いというもののが多く、両方を満足するものはなかった。本発明では、両方を満足する発熱体組成物を提供する。

(ニ) 問題点を解決するための手段

本発明は、導電物質とガラスフリットとの混合物に、チタン、ニッケル、マンガン、鉄、コバルト、銅、亜鉛、銀、カドミウム、スズ、インジウム、アンチモン、ビスマスのいずれかの金属酸化

物及び／又は金属粉の少くとも1種又は2種以上を添加することを特徴とする発熱体組成物に関するものである。

上記金属酸化物及び／又はそれらの金属粉は単独でも、又それらの2種以上の組合せであってもよい。

この金属酸化物及び／又は金属粉の添加割合は、導電物質とガラスフリットの混合物100重量部に対して、1乃至20重量部であることが特に好ましい。即ち、金属酸化物及び／又は金属粉の添加割合が1重量部未満の場合、添加による顕著な効果がみられず、添加割合が20重量部を越えると、発熱体の膨張係数が大きくなつて、基板の膨張係数との差が大きくなるため、反りが生じる。

ガラスフリットとしては、結晶化ガラスフリットでも、非晶質ガラスフリットでもよい。

結晶化ガラスの組成及びこれと導電物質との混合比率は、本願出願人の特開平2-283001

号に開示されているように、以下の組成・混合比率であることが好ましい。

即ち、結晶化ガラスフリットは、以下の組成を有することが好ましい。

$M^{\text{I}} \text{O}$: 5～50重量%

好ましくは、25～45重量%

$\text{B}_2 \text{O}_3$: 20～80重量%

好ましくは、20～60重量%

$M^{\text{II}}_2 \text{O}_3$: 0～10重量%

好ましくは、1～5重量%

$M^{\text{III}}_2 \text{O}$: 0～5重量%

好ましくは、0～5重量%

SiO_2 : 0～40重量%

好ましくは、2～10重量%

$\text{Al}_2 \text{O}_3$: 0～40重量%

好ましくは、2～10重量%

$\text{Bi}_2 \text{O}_3$: 0～10重量%
好ましくは、5～10重量%

核形成剤 : 0～20重量%
好ましくは、0～20重量%

(但し、 M^{I} は、一種以上のアルカリ金属)

(但し、 M^{II} は、一種以上のアルカリ土類金属)

(但し、 M^{III} は、スカンジウム、イットリウム
及び／又はランタニド)

(但し、核形成剤は、 TiO_2 、 ZrO_2 、 P_2O_5 、 SnO_2 、 ZnO 、 MnO_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 As_2O_3 の少なくとも1種又は2種以上)

導電物質は、ケイ化モリブデン、ケイ化チタン、ケイ化タンクスチタン、ケイ化マンガン、ケイ化ニッケル、ケイ化タンタル、硼化モリブデン、炭化ケイ素、炭化モリブデン等の一又は二以上から選択される。

導電物質としてケイ化モリブデンを選択する場

合、ケイ化モリブデンとガラスフリットの混合比率は、30：70～95：5重量比であることが好ましい。

本発明の発熱体は、以下の実施例で示した如く、ペーストとして基板に印刷して作製する外、グリーンシートに挟んで焼結したり、プレスして成形体とし、前記成形体の状態で焼成したり、前記成形体をセラミック粉末に埋め込み焼成することもできる。又、発熱体を棒状に成形し焼成することもできる。このように、本発明の発熱体の適用方法は、以下の実施例に記した適用方法に限定されない。

(ホ) 効果

本発明によれば、上記のような特定の金属酸化物及び／又は金属粉を添加することにより、低抵抗値であつて且つ低TCRの発熱体組成物が得られる。

その結果、

- (1) 任意の形状の発熱パターンを形成可能となる。
- (2) 発熱温度の均一化により耐熱衝撃性が向上し。
- (3) 初期電流と定常電流の差を小さくし、ヒーター周辺装置の小型化が可能となる。

(ヘ) 実施例 1

重量比で $MgO : 2.9\%$ 、 $CaO : 1.6\%$ 、 $BaO : 22.3\%$ 、 $B_2O_3 : 40.7\%$ 、 $SiO_2 : 3.9\%$ 、 $Al_2O_3 : 6.7\%$ 、 $TiO_2 : 16.9\%$ 、 $La_2O_3 : 5.0\%$ の組成になるように、それぞれ炭酸塩、水酸化物、酸化物等の原料を選択し、調合し、1350°Cで90分間溶融後、ロールで急冷し、ガラスフレークを作った。得られたガラスフレークをポールミルで6時間粉碎し、平均粒径2~3μmの結晶化ガラスフリットを得た。

このガラスフリットと、平均粒径約3μmのケ

イ化モリブデン、及び特定の金属酸化物及び/又は金属粉を表1の試料番号2乃至23に示した割合で十分混合した後、その混合物と有機高分子(例えばアクリル樹脂)をバインダーとするビヒクルを約80:20の比率(重量比)で十分混合し、ペーストとした。

このペーストを200メッシュスクリーンでアルミナ基板上に厚み約20μmで印刷し、120°Cで15分間乾燥後、窒素雰囲気中で1000°Cで10分間焼成し、発熱体とした。

焼成後、発熱体の抵抗値を4端子法で測定し、TCRは25°Cと125°Cの抵抗値から算出した。その結果を表1(試料番号2乃至23)に示す。

尚、TCR(ppm/C)の算出式は、以下のとおりである。

$$\frac{1}{125-25} \times \frac{125\text{ }^{\circ}\text{C}\text{の抵抗} - 25\text{ }^{\circ}\text{C}\text{の抵抗}}{25\text{ }^{\circ}\text{C}\text{の抵抗}} \times 10^6$$

(比較例)

特定の金属酸化物又は金属粉を添加しない以外は実施例1と同様にして、発熱体を作製し、その抵抗値とTCRを測定し、その結果を表1の試料番号1に示す。

(ト) 実施例 2

重量比で、 $BaO = 32.0\%$ 、 $B_2O_3 = 47.0\%$ 、 $La_2O_3 = 5.0\%$ 、 $SiO_2 = 4.0\%$ 、 $Al_2O_3 = 7.0\%$ 、 $Bi_2O_3 = 5.0\%$ の組成になるように、それぞれ炭酸塩、水酸化物、酸化物等の原料を選択し、調合し、1300°Cで90分間溶融後、ロールで急冷し、ガラスフレークを作った。得られたフレークをポールミルで6時間粉碎し、平均粒径2~3μmの非晶質ガラスフリットを得た。

このガラスフリットと、平均粒径約3μmのケイ化モリブデン、及び特定の金属酸化物及び/又は金属粉を表2の試料番号2乃至4に示した割合

で十分混合した後、その混合物と有機高分子(例えばアクリル樹脂)をバインダーとするビヒクルを約80:20の比率(重量比)で十分混合し、ペーストとした。

このペーストを200メッシュスクリーンでアルミナ基板上に厚み約20μmで印刷し、120°Cで15分間乾燥後、窒素雰囲気中で1000°Cで10分間焼成し、発熱体とした。焼成後、発熱体の抵抗値を4端子法で測定し、TCRは25°Cと125°Cの抵抗値から算出し、その結果を表2の試料番号2乃至4に示す。

(比較例)

特定の金属酸化物又は金属粉を添加しない以外は実施例2と同様にして、発熱体を作製し、その抵抗値とTCRを測定し、その結果を表2の試料番号1に示す。

実施例1及び2の本発熱体にガラスでオーバーコート層を施すことにより漏電防止能が付与され

るだけでなく、60°C、95%RH中1,000時間放置しても抵抗の変化はみられず、より良好な発熱体が得られることがわかった。使用するガラスは発熱体と膨張率が合致したもので、発熱体と反応しないガラスが望ましい。オーバーコートの方法は、ガラスの組成を選択することにより、発熱体との同時焼成も可能であり、オーバーコートすることによる性能上の低下はみられない。